

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：物質科学のための放射光核共鳴散乱法の研究

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)：

研究代表者 瀬戸 誠(京都大学原子炉実験所 教授)

主たる共同研究者

依田 芳卓(高輝度光科学研究センター 主幹研究員)

三井 隆也(日本原子力研究開発機構 研究副主幹)

岸本 俊二(高エネルギー加速器研究機構 准教授)

小林 寿夫(兵庫県立大学理学研究科 教授)

壬生 攻(名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)

3. 研究実施概要

3-1. 研究実施および成果の概要

現代社会は、種々の特徴的な機能を持った物質に取り囲まれており、物質科学の果たす役割は極めて大きい。特徴的な機能・物性のミクロスコピックな起源を研究するには、そのような機能・物性に直接関連した電子系を調べることが常であり、原子核の励起状態を利用する研究は、メスバウアー分光法あるいはNMRを除いては、殆ど存在しない。メスバウアー分光法は、放射性同位体(RI)線源を使用するため、観測対象となる核種は、事実上 $^{57}\text{Fe}$ に限られて来た。しかも、線源の強度が極めて弱いために $^{57}\text{Fe}$ のバルク領域からの測定に限定されていた。本研究においては、第3世代放射光源を利用することにより、RI線源を得ることが困難な核種も含め、多くの核種での核共鳴吸収・散乱(メスバウアー分光)測定を可能とする新しい計測法、あるいは核励起を利用し極めて小さなエネルギー変化( $10^{-9}\text{eV}$ ; neV程度)を測定する計測法、を開発し原子核の励起状態を利用した物質科学のための計測システムを確立することを主目的とした。研究グループは、京都大学、高輝度光科学研究センター(JASRI)、日本原子力開発機構(JAEA)、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、兵庫県立大学、名古屋工業大学で構成され、まず、RI線源を必要としない放射光核共鳴散乱法という正に本研究にとっての基盤技術を開発した。さらに、ミクロな領域の測定のために $^{57}\text{Fe}$ メスバウアー分光法用に、 $^{57}\text{FeBO}_2$ 単結晶を成長させ、それを核モノクロメーターとして使用することにより、 $^{57}\text{Fe}$ に対し通常のRI線源(100mCi相当の $^{57}\text{Co}$ 線源)の約10万倍も強力な線源を実用化した。

これらの基礎技術をベースにして、物質科学の為の計測法として放射光核共鳴吸収・散乱法を確立する為のシステムとして完成させるために、検出器も含む多岐にわたる課題に取り組んだ。その結果、物性研究に適用した研究として、Fe系高温超伝導体あるいは希土類金属水素化物において放射光核共鳴吸収分光法の代表的な成果を得ている。まず、Fe系高温超伝導体FeTe(Se)およびその母物質のFeTeにおいては、 $^{57}\text{Fe}$ および $^{125}\text{Te}$ の両方の核種のメスバウアースペクトルを測定し、 $^{57}\text{Fe}$ メスバウアースペクトルの観測結果より、FeTeでは、低温でFeサイトも内部磁場が存在するのに対し超伝導体FeTe(Se)の超伝導相はFeが非磁性であることを見出した。更に、 $^{125}\text{Te}$ メスバウアースペクトルにおいて、FeTe(Se)のスペクトルに比べてFeTeスペクトルの線幅が広がっていること並びに線幅が温度変化することより、線幅の広がりが磁性に起因するとの知見を得た。希土類金属水素化物の測定では、 $^{151}\text{Eu}$ 放射光メスバウアー分光を行い、水素圧力媒体中でEu水素化物に圧力を印加

し、2.3GPから14.3GPへの加圧による水素吸蔵量の増加によるEuH<sub>2</sub>からEuH<sub>3</sub>への変化に伴い、Eu2価から3価への価数変化が明瞭に観測されている。これら圧力下での放射光メスバウアー分光の観測結果を含め、放射光核共鳴吸収・散乱法が、実際に物性研究に役立つ計測方法であることを実証したものである。

上記の成果以外にも、多方面に渡る成果をあげたので、それぞれのグループに分けて、主たる成果を以下に述べることにする。

### 3-2. グループの実施項目と成果

#### 3-2-1a. 高エネルギー核種における核共鳴散乱・吸収分光法の開発研究(京都大学グループ)

この方法は、測定試料と同じメスバウアー核を含む基準試料を用い、基準試料(若しくは、測定試料)を速度トランスデューサーにより振動させ、ドップラー効果によるエネルギーシフトの関数として吸収(若しくは、散乱)光を観測することにより、メスバウアー吸収スペクトルを観測する、極めてユニークな測定法を開発した。これにより、RI線源を必要としないメスバウアー分光法を実現した。

#### 3-2-1b. neV超高分解能X線分光法の開発研究(京都大学グループ)

原子核準位の線幅(エネルギー分解能)が、neV程度であることを利用して、極めて小さなエネルギー変化を測定する計測法を放射光核共鳴散乱法研究の一環として開発した。これにより、過冷却状態の液体がガラスに転移するスローダイナミクスと呼ばれる過程の研究が可能となり、先駆的測定を行った。

#### 3-2-2. 放射光核共鳴散乱用光学系の開発(JASRIグループ)

入射強度増強ならびに強度分布の均一化のために、第1段目に使用されるモノクロメーターをダイヤモンドから窒素冷却シリコンに変えた。また、高いエネルギーの核共鳴核種に対応するために、種々のタイプのモノクロメーターシステムを開発・実用化した。

#### 3-2-3. 先進的メスバウアー分光法の確立と材料科学への応用研究(JAEAグループ)

10万倍に増強された超高輝度のメスバウアー $\gamma$ 線を用いて、磁性薄膜表面を1原子層以下の分解能で磁気構造の解析が可能となる計測技術を確立した。この装置を使用して、例えば、高温腐食させた鉄試料の表面・バルクでの同定・分離・定量化を行った。

#### 3-2-4. 核共鳴散乱研究のための高速応答X線検出器の開発(KEKグループ)

放射光核共鳴散乱法の研究を効率的かつ高精度で進めるための高速応答X線検出器の開発を行った。主な成果としては、シリコン・アバランシェフォトダイオード検出器の最適化により、パルス幅を80%に狭める一方、感度を30%向上させた。

#### 3-2-5. 極限環境下の開発研究(兵庫県立大学グループ)

高圧力、高温・低温、強磁場などの極限環境が複数共存する複合極限環境下での核共鳴散乱の測定を可能にする計測系を開発した。具体的には、高圧力・低温・強磁場下、高圧力・高温環境下、また、高圧力・低温・強磁場下での計測を実現した。この計測系を利用して、FeAs系超伝導体の母物質であるEuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の電子状態の研究を行い、斜方晶反強磁性相でのFe部分のフォノン状態密度の測定結果が、第1原理計算の結果と良く一致しているのに対して、正方晶常磁性相での測定結果と計算結果が一致しないことを見出した。この不一致は、第1原理計算が両相ともFeの電子状態を非磁性状態と仮定しているためであり、両相の電子状態が異なるとの結論を得た。

#### 3-2-6. ナノ構造体計測用共鳴散乱分光法の開発(名古屋工業大学)

ナノ構造体としては、原子層を積み重ねた積層膜をターゲットに、測定方法として3種類のアライメントを実現した。それにより、例えば、<sup>57</sup>Fe単原子層膜を配した<sup>56</sup>Fe/<sup>57</sup>Fe/Cr膜のエネルギースペクトルを、<sup>57</sup>FeBO<sub>2</sub>単結晶核モノクロメーターを使用することにより、数時間で観測するという画期的な測定手段を開発した。

#### 4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ① 原著論文発表(国内誌 0件、国際誌 41件)、その他の著作物・総説、書籍 10件
- ② 学会招待講演(国内会議 5件、国際会議 12件)
- ③ 学会口頭発表(国内会議 56件、国際会議 4件)、ポスター発表(国内会議 24件、国際会議 22件)
- ④ 国内特許出願 (0件)、海外特許出願 (0件)
- ⑤ 受賞 1件、新聞報道等 6件

以上のように、学会発表、国際原著論文執筆、マスコミ発表等、情報の発信は活発で、質的にも満足できるものである。あえて難を言えば、原著論文がもう少し高いインパクトファクターの雑誌に投稿されていれば一層よかったことと、世界的に最先端の計測手法に関して特許出願があるとさらに良かった。

#### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

メスバウアー分光法は、ルドルフ・メスバウアーにより発見された原子核によるX線の共鳴吸収現象(メスバウアー効果)を利用した計測法で、物性研究の手法としては極めてユニークな方法である。良く知られているように、メスバウアーは、この功績により1961年のノーベル物理学賞を受賞した。世紀の大発見であるにもかかわらず、メスバウアー分光法はその後飛躍的な計測法に発展したとは言い難い。最大の理由は、線源として放射性同位元素を使用するため、測定可能な核種として、実用上は $^{57}\text{Fe}$ に限定されていたといつて良い。しかも、放射性同位体を使用する放射線源は、指向性もなく線源としてあまり強力ではないため、マイクロ領域の観測には適さない方法であった。本研究は、このようなメスバウアー分光法の限界を第3世代放射光源導入により克服することを戦略的な目標にしている。この目標は、放射光メスバウアー分光法の開発および $^{57}\text{FeBO}_3$ 単結晶核モノクロメーターを設置したビームラインの完成により達成したものである。これにより、メスバウアー分光法の技術革新をなしとげ、放射光核共鳴散乱法として物性研究に供することができたことは大いに評価できる。また、研究成果の社会的なインパクトは、大いに期待できるものと考えている。

#### 4-3. 総合的評価

本研究では、放射光核共鳴散乱法を物質科学の研究に資するため、4-2. に述べたメスバウアー分光法の測定手法の開発だけでなく、放射光核共鳴散乱法に適した検出器の開発、ビームラインの整備、極端条件が重なる場合での測定系の構築、ナノ構造体に対する測定手法の確立など総合的に取り組んだ。このような立場は、放射光核共鳴散乱法の有効性を実証するだけでは不十分で、実際の物性研究に役立てることを意識したことによるものである。その為に、解決すべき課題が多岐にわたり、研究成果も多岐にわたるものとなった。そのような努力の結果、放射光核共鳴散乱法の研究では世界のトップグループになったことは大いに評価できる。計測法の開発と言う観点からは、 $^{73}\text{Ge}$ の放射光共鳴スペクトルの観測に成功するなど、非常に高く評価できる。物性研究においても、例えばイオン液体の準弾性散乱の散乱角依存性を観測するなど先駆的な測定を行っていることは、高い評価ができる。この結果に対する物理的解釈は今後の課題であり、理論家等との共同研究によって解決されることを望む。さらに、鉄以外の核種を用いた物性研究はまだ不十分であり、他分野の研究者との共同研究等により強力に推進することが望まれる。本研究によって開発された物質科学のための放射光核共鳴吸収・散乱法は、今後の研究の進展が大いに期待できる。